

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157575

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
C07C223/06
C07C229/44
C07C317/32
C07D333/76
C09K 11/06

(21)Application number : 06-330622

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
SATO HISAYA

(22)Date of filing : 07.12.1994

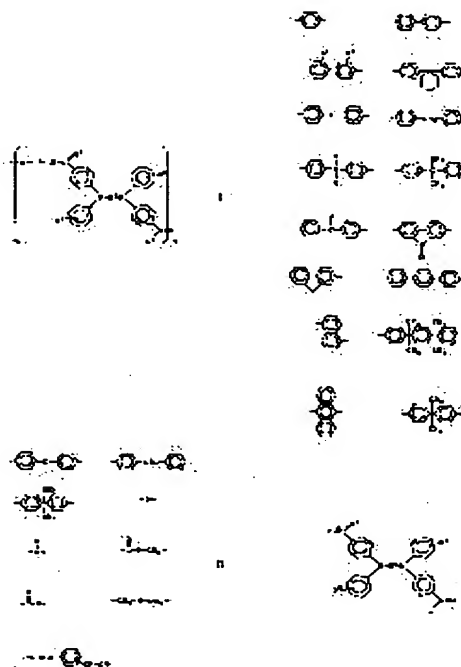
(72)Inventor : ITO YUICHI
SATO HISAYA
HAYASHI TAKAKO

(54) CARRIER TRANSPORT POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carrier transport polymer which enables a carrier layer of an org. thin-film EL element to be formed by a method using a solvent and has a Tg of 120° C or higher and improved mechanical strengths by selecting a polymer having a specific structure.

CONSTITUTION: This carrier transport polymer is represented by formula I [wherein m is the degree of polymn. ; G1 is a single bond, arylene, alkylene, alkylenedioxy, or a group selected from among groups represented by formulas II; G2 is (halogenated) alkyl; G3 is H or alkyl; G4 is a group selected from among groups represented by formulas III; and G5 is 1-12C alkyl or alkoxy]. The polymer wherein G1 is p-phenylene is esp. pref. And, the polymer pref. has a wt. average mol.wt. (by GPC) of 2,000-1,000,000, can be produced by the Wittig reaction of a dicarbonyl compd. with a phosphorus ylide, $\text{Ph}_3\text{P}+\text{C}-\text{H}_2\text{G}_1\text{C}-\text{H}_2\text{P}+\text{Ph}_3$, and can be formed into a film by spin coating or casting.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157575

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
C 0 7 C 223/06		7457-4H		
229/44		9450-4H		
317/32		7419-4H		
C 0 7 D 333/76				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-330622

(22) 出願日 平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(71) 出願人 593209792

佐藤 寿弥

東京都小金井市貫井北町3-8-6

(72) 発明者 伊藤 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 佐藤 寿弥

東京都小金井市貫井北町3丁目8番6号

(72) 発明者 林 崇子

神奈川県横浜市緑区あかね台1-32-5

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 キャリア輸送性重合体

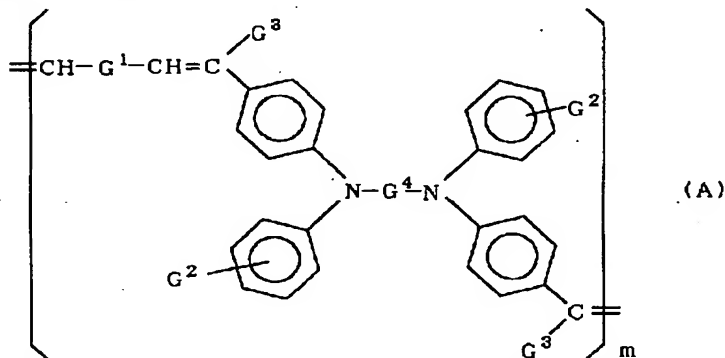
(57) 【要約】

【目的】 有機薄膜EL素子のキャリア輸送層を、スピンコート法やキャスト法などの溶媒を用いた成膜法で成膜可能とし、しかも、膜のガラス転移点を120℃以上

とし、更に機械的強度も向上させる。

【構成】 式 (A)

【化1】



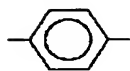
(式中、mは重合度を示す正の整数であり、G¹は存在しないか又はアリーレン基、アルキレン基、アルキレンジオキシ基などの連結基であり、G²はハロゲン置換又は未置換アルキル基であり、G³は水素原子又はアルキ

ル基であり、G⁴はフェニレン基やビフェニレン基などの連結基である。)で表される重合体から有機薄膜EL素子の正孔注入輸送層を形成する。

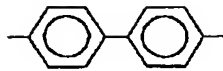
3

4

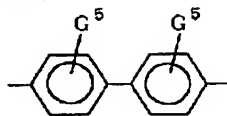
(10)



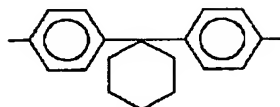
(11)



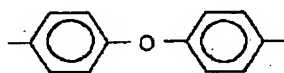
(12)



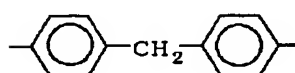
(13)



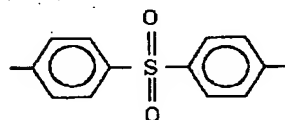
(14)



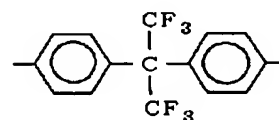
(15)



(16)

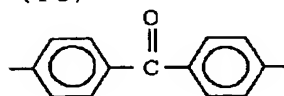


(17)

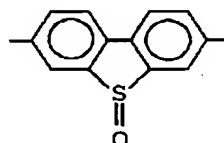


【化4】

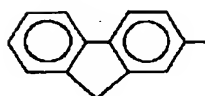
(18)



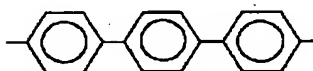
(19)



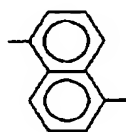
(20)



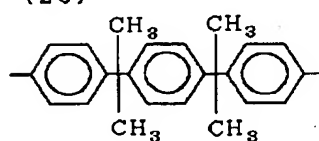
(21)



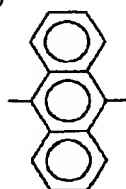
(22)



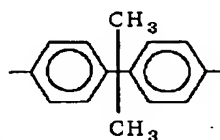
(23)



(24)



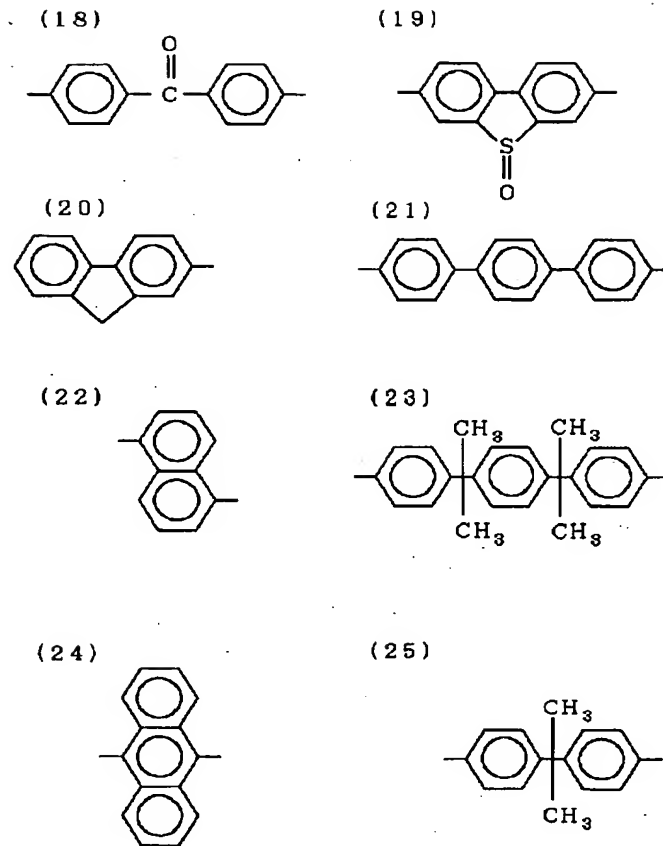
(25)



の中から選択された連結基である。ここで、 G^5 は炭素数 1 ～ 12 の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアル

コキシ基である。) で表される重合体。
【請求項 2】 式 (B)

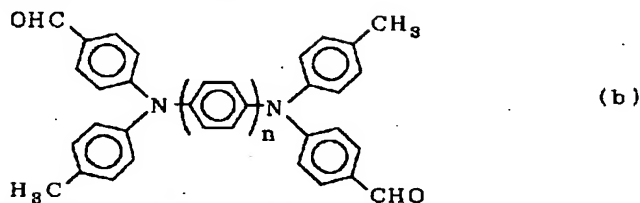
【化 8】



の中から選択された連結基である。ここで、G^sは炭素数1～12の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアルコキシ基である。)で表されるジカルボニル化合物。

【請求項5】 式(b)

【化9】



(式中、nは1又は2である)で表される請求項4記載のジカルボニル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機薄膜EL(エレクトロルミネセンス)素子や有機薄膜光電池におけるキャリア輸送性材料又は発光材料として、あるいは電子写真感光体におけるキャリア輸送性材料として有用な新規な重合体、及びそれを製造するためのモノマー化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、発光型表示素子として、イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによって開発された直流駆動型の有機薄膜EL素子が、昇電圧トランス

などの周辺機器が不要で表示装置全体として薄型化が可能なために注目されている。この素子の基本的な構造は、透光性絶縁基板、透光性陽極、キャリア輸送層(有機正孔注入輸送層もしくは正孔輸送層とも称する)、有機発光層(有機電子輸送発光層とも称する)及び背面陰極が順次積層されたものとなっている(特開昭59-194393号公報、同63-295695号公報、App l. Phys. Lett., 51(1987)913, J. Appl. Phys., 65(1989)3610等)。この場合、キャリア輸送層の仕事関数を、透光性陽極の仕事関数と有機発光層の仕事関数との間になるようにする。

【0003】このような有機薄膜EL素子は具体的には次のように作製されている。

【0004】まず、ガラスや樹脂フィルム等の透光性絶

11

しかし、それらのガラス転移温度 (T_g) や融点 (m_p) が比較的低いために耐熱性が不十分であるという問題があった。このため、キャリア輸送層が有機薄膜 EL 素子作製プロセスにおいて蒸着源の輻射熱等により加熱された場合、又は有機薄膜 EL 素子の駆動中のジュール熱により加熱された場合、あるいはまた、夏期 (日中) の高温の自動車内に放置された場合のように高温雰囲気中に放置された場合には、キャリア輸送層が隣接する他の層と融合したり、結晶化してその表面が凹凸となり、その結果、発光効率が大きく低下したり、素子が短絡し、駆動不可能となったりするおそれもあった。そこで、キャリア輸送層の構成化合物の T_g を 120°C 以上とすることが望まれていた。

【0012】更に、有機薄膜 EL 素子の安定化や陰極バターンニング時の加工性を向上させるために、上述の従来のキャリア輸送層の機械的強度をより向上させることも

12

望まれていた。

【0013】本発明は、上述の従来技術の課題を解決しようとするものであり、有機薄膜 EL 素子のキャリア輸送層を、スピンコート法やキャスト法などの溶媒を用いた成膜法で成膜可能とし、しかも、キャリア輸送層の T_g を 120°C 以上とし、更に機械的強度も向上させることを目的とする。

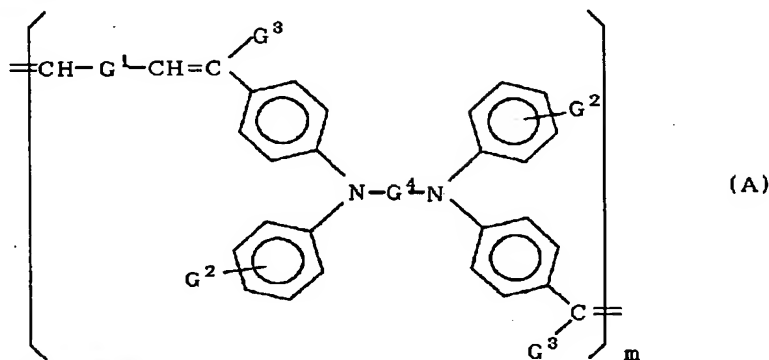
【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、有機薄膜 EL 素子のキャリア輸送層として、特定の重合体を使用することにより、上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】即ち、本発明は、式 (A)

【0016】

【化11】

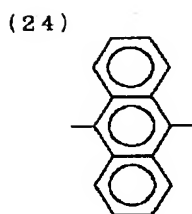
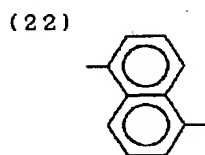
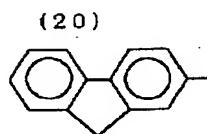
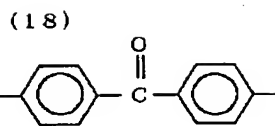


(式中、 m は重合度を示す正の整数であり、 G^1 は存在しないかもしくはアリーレン基、アルキレン基、アルキレンジオキシ基又は式 (1) ~ 式 (9)

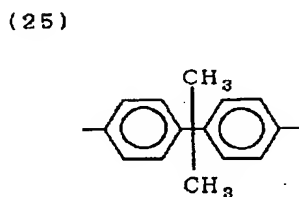
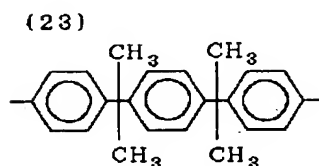
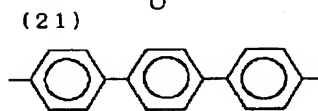
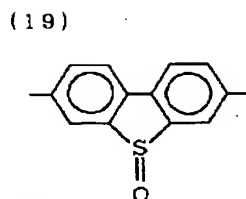
【0017】

【化12】

15



16



の中から選択された連結基である。ここで、 G^5 は炭素数1～12の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアルコキシ基である。)で表される重合体を提供する。

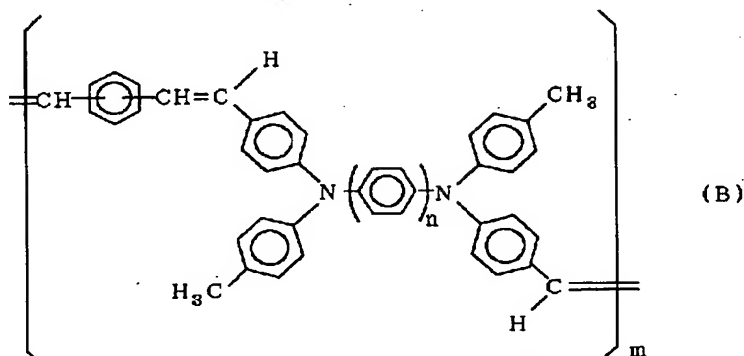
【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】式(A)の G^1 において、アリーレン基としてはフェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、アントリレン基等を例示でき、アルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基等を例示でき、アルキレンジオキシ基としてはメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等を例示することができる。G

²において、ハロゲン置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基等を例示でき、末置換アルキル基としてはメチル基、t-ブチル基等を例示することができる。G³において、アルキル基としてはメチル基、エチル基等を例示することができる。

【0022】式(A)の本発明の重合体の中でも、式(B)

【0023】
【化15】



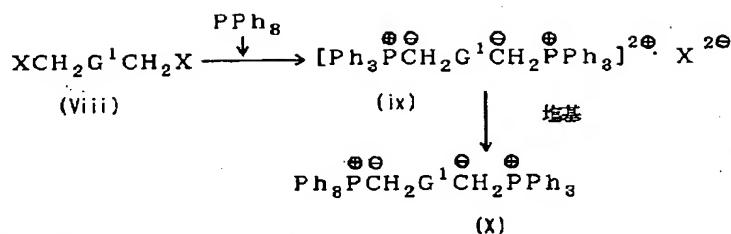
で表されるものを特に好ましく例示することができる。

中でも G^1 がp-フェニレンであるものが好ましい。

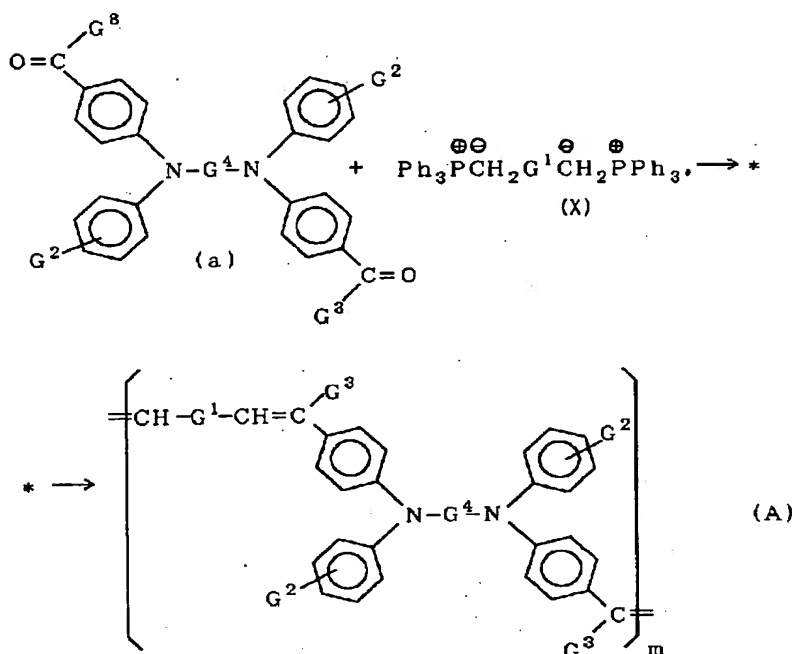
【0024】式(A)又は(B)で示される重合体の数

平均分子量(GPC法)は、成膜性や機械的強度の点から、好ましくは2000～1000000、より好ましくは5000～1000000である。

反応スキーム2



反応スキーム3



反応スキーム1

まず、炭酸カリウムとCuIとの存在下で、式(i)のジアミン化合物にヨードベンゼンをテトラリン中で反応させてアミノ基にフェニル基を導入し、式(ii)のN, N'-ジフェニルジアミン化合物を製造する。

【0033】更に、同様な反応条件下で、式(ii)の化合物に式(iii)のG²置換ヨードベンゼンを反応させて式(iv)の化合物を製造する。

【0034】なお、式(iv)の化合物は、別法として、式(V)のG²置換アミノベンゼンにヨードベンゼンを反応させて式(vi)の化合物を形成し、更に、式(vii)のジヨード化合物を反応させることにより製造することもできる。

【0035】次に、式(iv)の化合物に、ビルスマイヤー反応又はフリーデルクラフト反応を施すことにより、ホルミル基(G³=H)又はアシル基(G³=アルキル基)が導入された式(a)の化合物を製造する。

【0036】反応スキーム2

これとは別に、式(viii)の化合物にトリフェニルホスフ

インを反応させて式(ix)のビスホスホニウム塩を形成し、更に、その式(viii)のビスホスホニウム塩にブチリチウムやナトリウムメトキサイド等の塩基を作用させて式(x)のリンイリドを製造する。

【0037】反応スキーム3

次に、式(x)のリンイリドと式(a)の化合物とをWittig反応させることにより式(A)の重合体を製造することができる。このWittig反応は、実験化学講座(第4版、第19(1)巻、57頁、丸善書店発行)の詳細な記載に準じて行うことができる。

【0038】以上、本発明の重合体を製造するために使用した式(a)の化合物は、新規な化合物であり、式(A)の化合物の製造原料として有用である。従って、この化合物も本発明の一部となる。

【0039】なお、式(A)で表される本発明の重合体の中でも式(B)の化合物は式(a)の中でも次式(b)

【0040】

【化18】

23

後、濾過、水洗、真空乾燥し、茶色粉末として4.9 g (収率99%)の目的の化合物(N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0051】mp: 227°C (DTA 10°C/min)

IR (KBr法): 図1 [1692 cm⁻¹ (CO伸縮)、825 cm⁻¹ (p置換ベンゼン面外変角)]

紫外-可視吸収スペクトル (1.7×10⁻⁵M THF溶液): 図2

¹³C-NMR (CDCl₃): 図3 [190.1 ppm (CHO)、20.9 ppm (CH₃)]。

【0052】実施例2

(n=2の式(b)の化合物[N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン]の合成)

N, N'-ジフェニルベンジジン35 g (10.4 mmol)、p-ヨードトルエン91 g (416 mmol)、炭酸カリウム35 g (253 mmol)、CuI 1.47 g (7.7 mmol)及びテトラリン100 mlを反応容器に仕込み、200°Cで20時間、生成する水を留去しながら攪拌してウルマン反応させた。

【0053】反応終了後、トルエンを加え、生成した塩を濾別した。濾液からトルエンを留去した後、ヘキサンでヨードベンゼンを抽出除去し、溶離液としてトルエンを用いてシリカゲルカラムで残渣を精製し、更にトルエン-アセトンから再結晶させた。その結果、淡黄色粉末としてN, N'-ビスフェニル-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン(収率57%、融点153~164.5°C (ホットプレート法))が得られた。

【0054】次に、塩化ホスホリル12.27 ml (80 mmol)を、氷冷したN, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)21.05 g (266 mmol)に滴下し、メチレンイミニウム化合物(ビルスマイヤー錯体)を生成させた。

【0055】このメチレンイミニウム化合物を含有する反応混合液に、先に合成したN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン5.16 g (10 mmol)を30 mlのDMFに溶解させた溶液を加え、80°Cで5時間反応させた。その後、反応混合物を氷水中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液で中和し加水分解した。その状態で一晩冷蔵庫で放置して沈殿を熟成させた後、濾過、水洗、真空乾燥し、黄褐色非晶質粉末として5.7 g (収率99%)の目的の化合物(N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0056】IRスペクトル(KBr法): 図4 [1689 cm⁻¹ (CO伸縮)、819 cm⁻¹ (p置換ベ

24

ンゼンの面外変角)]

紫外-可視吸収スペクトル (1×10⁻⁵M THF溶液): 図5

¹³C-NMR (CDCl₃): 図6 [190.2 ppm (CHO)、20.1 ppm (CH₃)]。

【0057】実施例3

(n=1且つG¹=m-キシリレン基の式(B)の重合体の合成)

実施例1で得られたN, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン1.2415 g (2.5 mmol)とm-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)1.7491 g (2.5 mmol)とを、クロロホルム/エタノール(1/1)76 mlに溶解し、その溶液にナトリウムエトキシド(6 mmol)を加え、室温で3日間攪拌した。

【0058】その後、反応液に2%塩酸水溶液2.5 mlを加えて沈殿を生成させ、その沈殿を遠心分離した後、クロロホルム/メタノールで再沈させた。その沈殿を濾別し、乾燥することにより、黄色粉末として目的の化合物0.42 g (収率29.6%)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0059】Tg: 153.5°C (DSCで20°C/minの昇温)

数平均分子量(ポリスチレン換算): 0.9万 (GPCで測定)

重量平均分子量(ポリスチレン換算): 2.5万 (GPCで測定)

仕事関数: 5.5 eV (石英板上のキャストフィルムを理研計器(株)製AC-1で光量1.0 nWで測定)

IRスペクトル(KBr法): 図7

紫外-可視吸収スペクトル (8.8 mg/I THF溶液): 図8

蛍光スペクトル: 図9 (石英板上のキャストフィルムを島津RF-5000蛍光光度計で測定)。

【0060】実施例4

(n=1且つG¹=p-キシリレン基の式(B)の重合体の合成)

m-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)に代えてp-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)を1.7490 g (2.5 mmol)使用する以外は実施例3と同様の操作により、黄色粉末として0.273 g (収率19.3%)の目的の化合物を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0061】ガラス転移温度: 149.4°C (DSCで20°C/minの昇温)

数平均分子量(ポリスチレン換算): 0.9万 (GPCで測定)

重量平均分子量(ポリスチレン換算): 2.3万 (GPCで測定)

27

【図 5】本発明のジカルボニル化合物の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 6】本発明のジカルボニル化合物の ^{13}C -NMR スペクトル図である。

【図 7】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 8】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 9】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 10】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 11】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル

28

図である。

【図 12】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 13】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 14】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

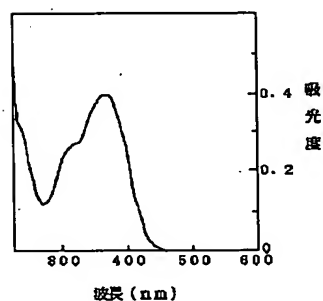
【図 15】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 16】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

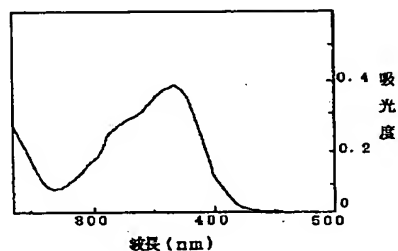
【図 17】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 18】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

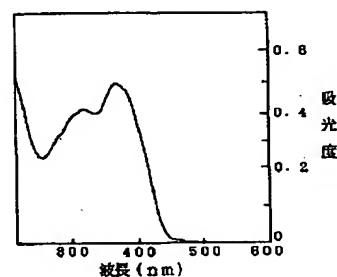
【図 2】



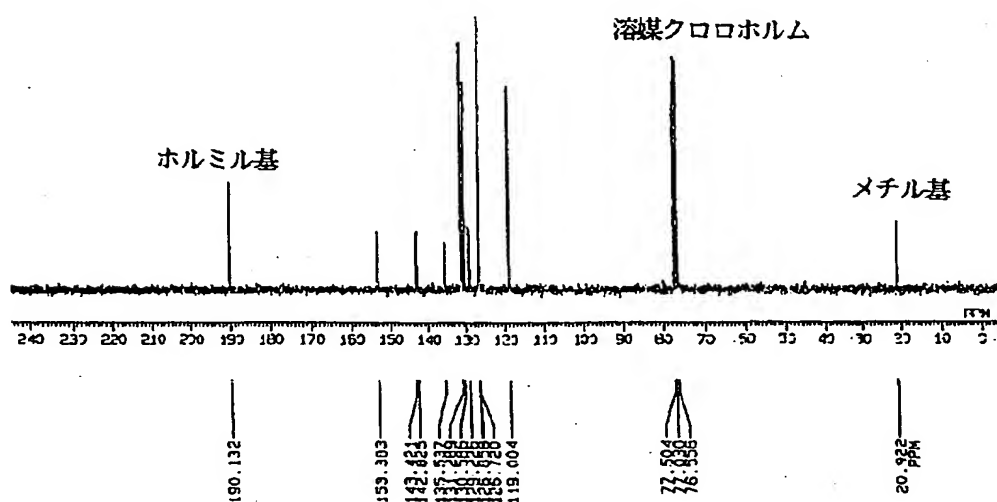
【図 5】



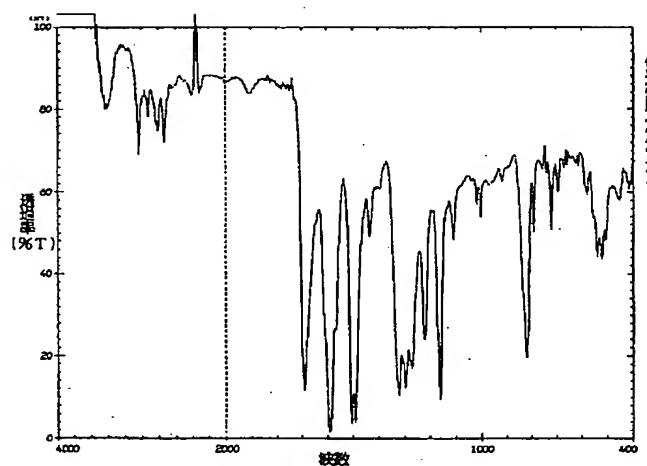
【図 8】



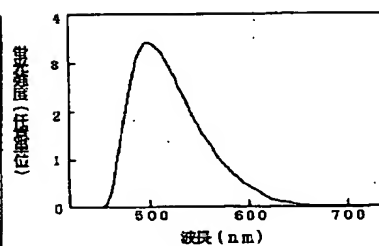
【図 3】



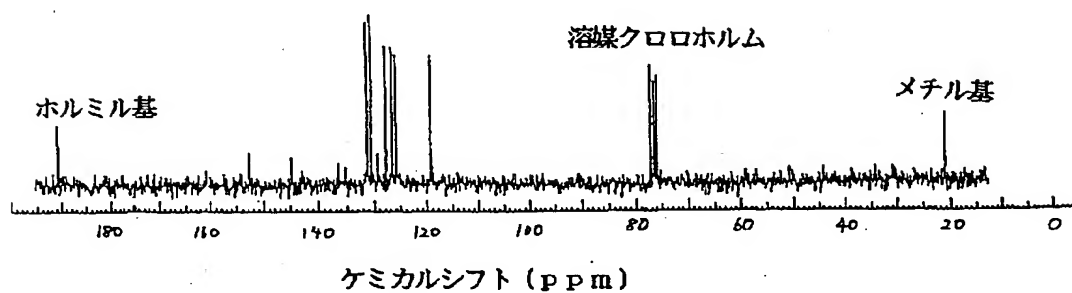
【図4】



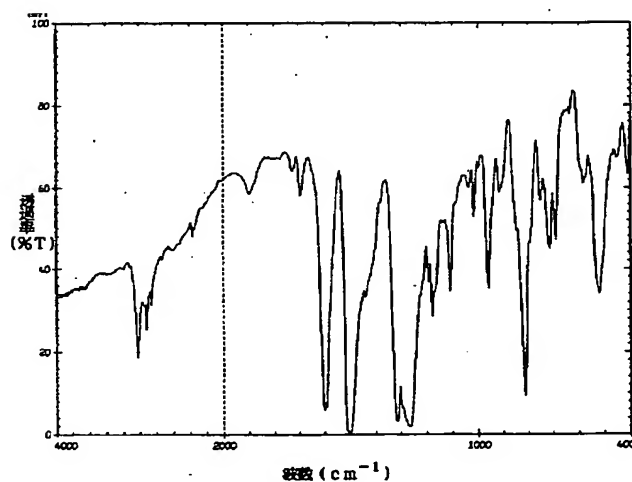
【図9】



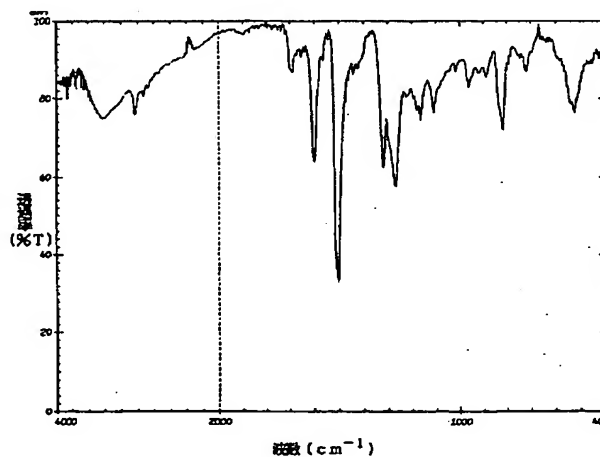
【図6】



【図7】



【図10】



【図13】

